Untersuchungen über o-Chinone.

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Kennziffer: D 30

Vorgelegt von:
Walter Spietschka
aus Wiesbaden-Biebrich
1953

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Untersuchungen über o-Chinone.

Tetrachlor-o-chinon (Cl_4 oCh) reagiert mit Cyclopentad[ien] zum Diketon II, dem nach Horner und Merz (Ann. 57o, 89[)] die Struktur II b zukommt. Demgegenüber schlagen L.J. Smith und Hac (Am.Soc. 58, 229) für das Diketon aus Tetramethyl-o-chinon und Cyclopentadien die Struktur I a vor. Da es nicht gelingt an I phenylazi[d] anzulagern, wird diesem Diketon jetzt die Struktur I b zugeordnet. Dies wird ferner nahegelegt durch di[e] zum Addukt III führende Umsetzung von Tetramethyl-o-chinon mit Styrol und durch die weitgehende Übereinstimmung der Absorption der beiden Diketone I und II[I] im UV. Das Diketon II besitzt nämlich die Struktur IIb, wie durch schrittweisen Abbau des Addukts zur Chlorbenzoltetracarbonsäure-(1,2,3,4) bewiesen wurde.

Tetrachlor-o-chinon bildet mit Chinolin, Chinaldin α-Picolin, Collidin und Lepidin rote Chinhydrone 1:[1]. Dies wird durch Einwirkung von Diazomethan, Styrol verd. Schwefelsäure oder Pikrinsäure bewiesen, die jeweils mit der einen Komponente in für diese spezifischer Weise abreagieren, während die andere Komponente sich unverändert isolieren läßt.

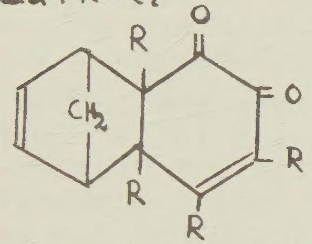
Die Umsetzung von Cl_4oCh mit Pyridin, Isochinolin und γ-Picolin führt zu gelben quaternären Ammonsalzen des Typs IV, wie die Eigenschaften dieser Verbb. nahe legen. Die Gegenüberstellung der Basen zeigt, daß es zur Salzbildung kommt, wenn beide α-Stellungen des Pyridinkerns unsubstituiert sind. Andernfalls lassen sich die erwähnten Chinhydrone fassen.

Triphenylphosphin bildet mit o-Chinonen Addukte der Zusammensetzung 1:1. Die Farbe der Addukte und ihre Hydrolyse zu den entsprechenden Brenzkatechinen und Triphenylphosphinoxyd macht eine enolbetainartige Formulierung (V) wahrscheinlich.

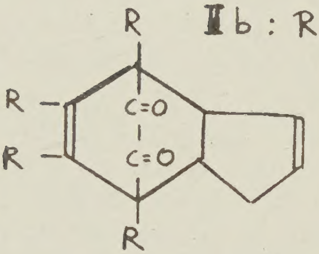
Nach intermediärer Bildung einer chinhydronartigen Zwischenstufe reagiert Cl_4 oCh mit Indol (bezw. N-Alky[l]indolen) zum Addukt VI, dessen Struktur durch stufenweisen Abbau zu Oxamidsäure und 1,2,3,4-Tetrachloranisol eindeutig gesichert wurde.

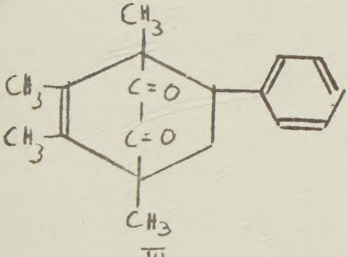
Die abschließende Diskussion einiger Arbeitshypothesen zur Melaninbildung zeigt, daß noch keine Vorstellung, die allen Anforderungen gerecht wird, aufgestellt werden kann.

Ia : R = CH_3
IIa : R = Cl

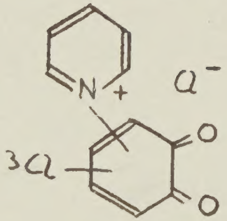


Ib : R = CH_3
IIb : R = Cl

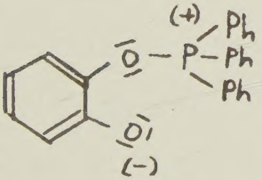




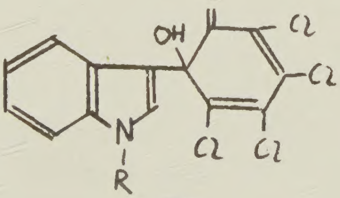
III



IV



V



VI

Lebenslauf.

Ich, Walter Spietschka, wurde am 6.1.1924 als erster Sohn des Chemikers Dr. Walther Spietschka und seiner Ehefrau Franziska, geb. Wotawa, in Wiesbaden-Biebrich geboren. Als Sohn sudetendeutscher Eltern besaß ich bis 1938 die tschecho-slowakische Staatsangehörigkeit. Seitdem bin ich deutscher Staatsbürger. Am 5. April 1952 heiratet ich Frl. Heide Marx. Nach dem Besuch der Volksschulen in Biebrich und Wiesbaden-Waldstraße trat ich Ostern 1934 in das Staatl. Realgymnasium für Jungen (spätere Oberschule) in Wiesbaden, wo ich am 24.5.1942 die Reifeprüfung ablegte.

Vom 9.12.1942 bis zum Juli 1946 war ich im Kriegsdienst. Am 30.9.1946 begann ich in der Universitä Frankfurt/Main mit dem Studium der Chemie.
Am 11.11.1949 legte ich dort meine Diplomvorprüfu und am 12.2.1952 meine Diplomprüfung mit der Note "sehr gut" ab. Meinen akademischen Lehrern, insbesondere aber Herrn Prof. Dr. L. Horner fühle ich mich zu tiefem Dank verpflichtet.

Erster Gutachter: Prof. Dr. L. Horner

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Th. Wieland

Tag der mündlichen Prüfung: 14.6.1954

53/179x